

Synthese und Reaktionen

von

**1.4-Dimethyl-9.10-dimethen-9.10-dihydro-anthracen
sowie 4.9-Dimethyl-thiophanthren.**

— Auszug —

Hubertus Sacher

aus Breslau

1957

Synthese und Reaktionen von 1.4-Dimethyl-9.10-
dimethen-9.10-dihydro-anthracen sowie 4.9-Dimethyl-
thiophanthren.

- Auszug -

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen

zur
Erlangung des Doktorgrades
vorgelegt von



Hubertus S a c h e r

aus
Breslau

- 1957 -

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der Uni-
versität Erlangen

Tag der mündlichen Prüfung: 27. November 1957

Dekan: Universitätsprofessor Dr. R. F l e i s c h m a n n

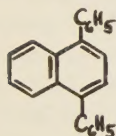
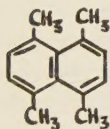
Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. O. D a n n

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. H e s s e

Theoretischer Teil

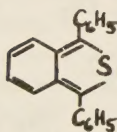
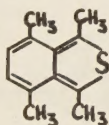
Durch quantitative Bestimmung der Maleinsäure-anhydrid-Addition an 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen und 1.3-Di-phenyl-isothionaphthen im Vergleich zu den entsprechenden Benzolderivaten sollte der Nachweis erbracht werden, daß das Ringsystem des Isothionaphthens zwischen die Ringsysteme des Naphthalins und des Anthracens eingeordnet werden kann.¹⁾

1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin



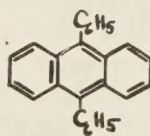
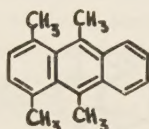
1.4-Diphenyl-naphthalin

1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen



1.3-Diphenyl-isothionaphthen

1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen (V)

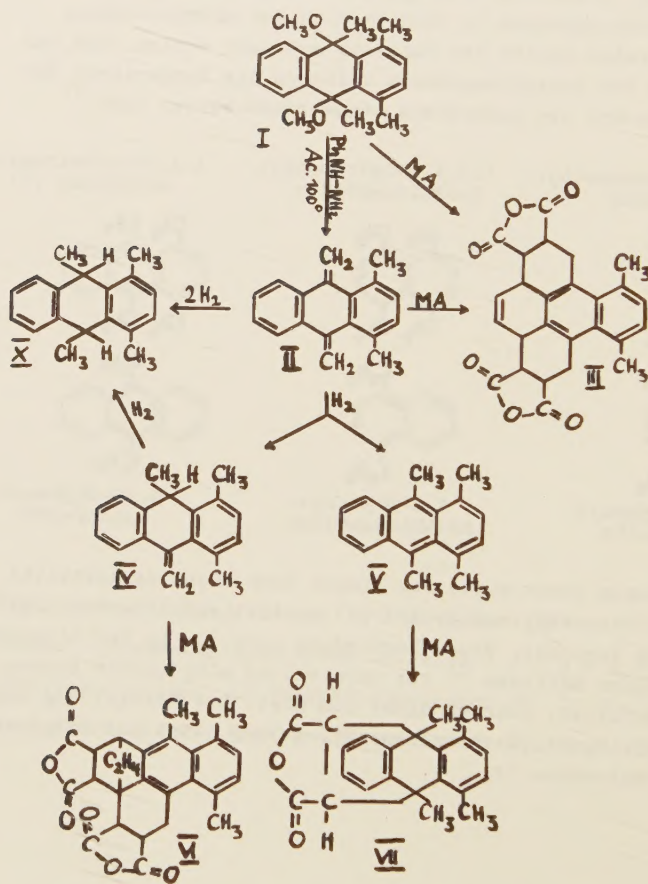


9.10-Diphenyl-anthracen

Zu diesem Zweck mußte das bisher noch nicht dargestellte 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen (V) synthetisiert werden. Alle bisherigen Versuche, diese Verbindung nach den in der Literatur beschriebenen Methoden²⁾ zur Darstellung alkylierter Anthracene zu erhalten, führten nicht zum Ziel. Die Herstellung des 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracens (V) gelang jetzt auf folgendem Wege (Formelschema 1):

Formelschema 1

Darstellung und Reaktionen von 1.4-Dimethyl-
9.10-dimethen-9.10-dihydro-anthracen

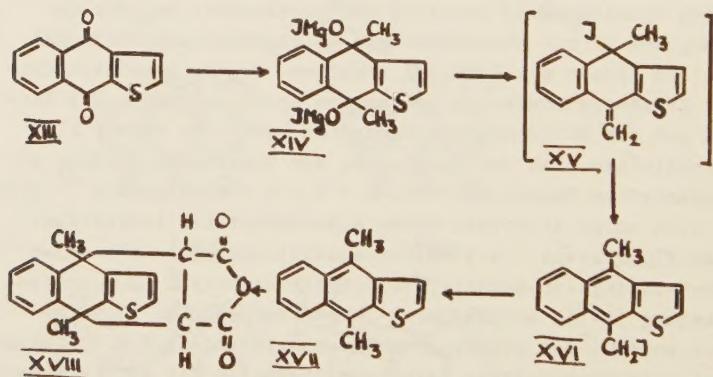


Darstellung von 1.4-Dimethyl-9.10-dimethen-9.10-dihydro-anthracen (II): Bei der Umsetzung von Diolen oder Äthern meso-alkylsubstituierter Dihydro-anthracene mit Phenylhydrazin in siedendem Eisessig entstehen nach K.J. Clark³⁾ in der Regel 9.10-dialkylierte Anthracen-Kohlenwasserstoffe. Bei der entsprechenden Umsetzung von 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dimethoxy-9.10-dihydro-anthracen (I) bildete sich aber nicht wie erwartet 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen (V), sondern 1.4-Dimethyl-9.10-dimethen-9.10-dihydro-anthracen (Dimethenverbindung, (II), $C_{18}H_{16}$ (Mol.Gew. 232.2)).

Reaktionen der Dimethenverbindung: Die Konstitution dieser Verbindung konnte durch die folgenden Versuche sichergestellt werden. Die Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktserniedrigung einer benzolischen Lösung ergab ein Mol.Gew. von 227 ± 5 . Bei der Oxydation mit Benzopersäure verbrauchte II 3.9 Mole Benzopersäure, also ungefähr 2 Mol Benzopersäure für eine Doppelbindung, ebenso wie 1.1-Diphenyläthen⁴⁾. Bei der Bestimmung der Bromzahl mit einer methanolischen Bromlösung⁵⁾ wurden 2 Br_2 angelagert. Bei der Umsetzung von II mit überschüssigem Maleinsäure-anhydrid (MA) wurde ein Addukt mit 2 Mol MA erhalten. Dessen naphthalinähnliche UV-Absorptionskurve und dessen Verbrauch von 1 Mol Persäure bei der Benzopersäure-Oxydation macht die Formel III wahrscheinlich. Bei der Hydrierung der Dimethenverbindung in thiophenfreiem Benzol mit Lindlar-Katalysator⁶⁾ bildete sich unter Auftreten einer außerordentlich intensiven, blauen Fluoreszenz 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen (V) neben 1.4.9-Trimethyl-10-methen-9.10-dihydro-anthracen (Monomethenverbindung (IV)), welche durch Chromatographie an Al_2O_3 getrennt wurden. Das gelbe, grün fluoreszierende 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen bildete kein beim Liegen an der Luft ein meso-Endo-Peroxyd und addierte sehr rasch MA. Die Konstitution der bei der Hydrierung als Hauptprodukt anfallenden Monomethenverbindung wurde durch Oxydation mit Benzopersäure, durch die Addition von Brom, durch die Hydrierung zu 1.4.9.10-Tetramethyl-9.10-dihydro-anthracen und durch den Verlauf der UV-Absorptionskurve sichergestellt.

Bei der bemerkenswerten Addition von MA an IV wurden 2 Mole MA angelagert. Die UV-Absorptionskurve ähnelte der eines Naphthalin-Kohlenwasserstoffes. Eine isolierte Doppelbindung konnte mit Benzopersäure nicht nachgewiesen werden. Ähnliche Beobachtungen waren in der Literatur ⁷⁾ beim 1.1-Diphenyl-äthen beschrieben worden.

Darstellung von 4.7-Dimethyl-5.6-benzo-thionaphthen (XVII)
und dessen MA-Addukt (XVIII): Zur Darstellung dieser Verbindung wurde nach R.B. S a n d i n und L. F i e s e r ⁸⁾ 4.9-Thiophanthrenchinon ⁹⁾ (XIII) mit überschüssigem Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Das auf diese Weise erhaltene Magnesiumsalz des 4.7-Dimethyl-4.7-dioxy-4.7-dihydro-5.6-benzo-thionaphthens (XIV) wurde durch Behandeln mit Jodwasserstoffsäure in 4-Methyl-7-jodmethyl-5.6-benzo-thionaphthen überführt, das beim Behandeln mit Zinn(II)chlorid in Dioxan bei salzsaurer Reaktion in das gelbe, kristalline 4.7-Dimethyl-5.6-benzo-thionaphthen (XVII) überging.



Bei der Umsetzung von XVII mit einer benzolischen Pikrinsäurelösung entstand ein dunkelrotes Pikrat. Bei der Umsetzung von XVII mit MA konnte ein Addukt XVIII erhalten werden. Jedoch gelang es nicht, dieses in analytisch reiner Form zu isolieren, da beim Umkristallisieren Rückspaltung auftrat.

Vergleich der Addition von Maleinsäure-anhydrid. Um die Anlagerung von MA an die erwähnten Kohlenwasserstoffe quantitativ zu ermitteln wurden sie mit MA im Molverhältnis 1:1 22 Stdn. lang in Toluol bei 131-133° im geschlossenen Rohr umgesetzt. Das bei der Addition nicht verbrauchte MA wurde nach der Methode von H.P. Kaufmann, J. Baltes und H. Bütter¹⁰⁾ jodometrisch bestimmt.

Kohlenwasserstoff	% Addukt
1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin	0
1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen	95
1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen (V) (peroxydhaltig)	93
1.4-Diphenyl-naphthalin	0
1.3-Diphenyl-isothionaphthen	88
9.10-Diphenyl-anthracen	16

Offensichtlich gleicht 1.3.4.7-Tetramethyl-isothionaphthen dem 1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen und nicht dem 1.4.5.8-Tetramethyl-naphthalin. Die stark verminderte Additionsfähigkeit des 9.10-Diphenyl-anthracens gegenüber der des 1.3-Diphenyl-isothionaphthens wird erklärt durch die Addition von MA in 1.4-Stellung des Anthracensringgerüsts¹¹⁾ und nicht in der meso-Stellung wie bei V.

Experimenteller Teil ⁺⁾

1+4-Dimethyl-9.10-dimethen-9.10-dihydro-anthracen (II):
15 g (0.05 Mol) I, hergestellt nach J. O l i j n y k²⁾, wurden mit 30 ml (0.35 Mol) Phenylhydrazin und 150 ml Eisessig auf dem siedenden Wasserbad bis zur Beendigung der schwachen Stickstoffentwicklung erhitzt. Anschließend wurde noch 30 Min. gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch in 1 l H₂O gegossen, mit 10 ml konzentrierter HCl versetzt und fünfmal mit je 200 ml Äther-Benzol-Gemisch 1:1 ausgeschüttelt.

⁺⁾ Alle Schmelzpunktangaben sind unkorrigiert.

Die vereinigten organischen Phasen wurden neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel bei 80°C im Vakuum abgezogen. Der verbleibende Rückstand wurde bei 150°/1 mm im Säbelkolben rasch destilliert. Die übergegangenen, rötlichen Kristalle wurden zweimal aus wenig Eisessig umkristallisiert. Auf diese Weise konnten 7 g (60 % d.Th.) schwach gelbgefärbter Blättchen vom Schmp. 102-103° C erhalten werden.

$C_{18}H_{16}$ (232.2)	Ber.: C 93.05	H 6.95
	Gef.: C 92.86	H 6.91

Oxydation mit Benzopersäure: Einwaage: 33.37 mg; $n/10 S_2O_3^{''} = 11$ ml = 77.80 mg Benzopersäure. Bromzahl: Ber.: 181.5, Gef.: 185.05. UV-Maxima: 274 $m\mu$ $\log \epsilon = 4.24$; 234 $m\mu$ $\log \epsilon = 4.43$

MA-Addukt von II: 1 g (4.3 mMol) II wurden mit 10 g (0.1 Mol) MA in 15 ml Xylol 6 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abdampfen des Xylols wurde der verbleibende Rückstand in 300 ml Wasser kurz aufgekocht. Es wurde nun abfiltriert, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und die erhaltenen, leicht bräunlich gefärbten Kristalle bei 100°C getrocknet. Die Menge dieser Kristalle betrug 2.4 g (103 % d.Th.). Nach dreimaligem Umkristallisieren aus wenig Nitrobenzol wurden 500 mg nadelförmige, leicht grünlich gefärbte Kristalle erhalten, die bei 365-367° unter Zersetzung schmolzen.

$C_{26}H_{18}O_6$ (426.3)	Ber.: C 73.22	H 4.26	N -
	Gef.: C 72.64	H 4.97	NO.23

UV-Maxima: 310 $m\mu$ $\log \epsilon$ 3.97; 255 $m\mu$ $\log \epsilon$ 4.77.

1.4.9.10-Tetramethyl-anthracen (V) und 1.4.9-Trimethyl-10-methen-9.10-dihydro-anthracen (IV): 5 g (21.5 mMol) II wurden in 30 ml thiophenfreiem Benzol unter Zusatz von 2 g Lindlar-Katalysator⁶⁾ bei Zimmertemperatur hydriert. Nach wenigen Minuten trat eine äußerst intensive, blaue Fluoreszenz auf, die nachweisbar an die Entstehung von V gebunden war. Innerhalb von 7 Stdn. wurden 450 ml Wasserstoff (entsprechend 20 mMol) aufgenommen. Der nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Abdampfen des Benzols im Vakuum erhaltene gelbe, ölige Rückstand wurde in etwa 20 ml Petroläther (Kp. 40-60°) aufgenommen und im Durchlaufverfahren über eine Säule, 40 cm x 2 cm Ø,

von Al_2O_3 nach Brockmann in 3 Fraktionen getrennt. Beim Eindampfen der ersten Fraktion im Vakuum blieben 2 g (40 % d.Th.) eines farblosen Öles. Dieses erstarrte bald zu nadelförmigen Kristallen von IV mit dem Schmp. $50-51^\circ\text{C}$. Die zweite Fraktion bestand aus 1.2 g eines nicht kristallisierenden Gemisches von IV und V. Beim Eindampfen der dritten Fraktion im Vakuum konnte in einer Menge von 1.5 g ein gelbes, grünfluoreszierendes Öl erhalten werden. Die spektrophotometrische Untersuchung ergab, daß es sich dabei um V handelte, das durch IV verunreinigt war. Diese Fraktion wurde daher noch viermal chromatographiert. So konnten 1 g (20 % d.Th.) V vom Schmp. $66-70^\circ$ erhalten werden.

IV.) $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.3)	Ber.: C 92.26	H 7.74
	Gef.: C 91.84	H 7.87
V.) $\text{C}_{18}\text{H}_{18}$ (234.3)	Ber.: C 92.26	H 7.74
	Gef.: C 89.03	H 7.48

UV-Maxima: IV.) Wendepunkt 258 $\text{m}\mu$ $\log \epsilon$ 4.25 . - V.) 415 $\text{m}\mu$
 $\log \epsilon$ 3.73, 394 $\text{m}\mu$ $\log \epsilon$ 3.81, 380 $\text{m}\mu$ $\log \epsilon$ 3.68, 270 $\text{m}\mu$
 $\log \epsilon$ 5.1 .

Wie aus der Elementaranalyse und dem UV-Spektrum hervorgeht, enthält das auf diese Art gewonnene Präparat nur etwa 70 % Tetramethylantracen. Als Verunreinigung kommt das meso-Endo-Peroxyd in Betracht, welches mit KJ in Eisessig nachgewiesen werden konnte.

MA-Addukt von IV: 1 g (4.3 mmol) IV wurden mit 10 g (0.1 Mol) MA in 10 ml Xylol 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abdampfen des Xylols verbleibende Rückstand wurde mit 5 ml Benzol digeriert. Dabei ging der größte Teil des MA in Lösung. Es blieben 2.2 g eines rötlich gefärbten Produktes zurück. Es wurde dreimal aus Nitrobenzol umkristallisiert. Auf diese Weise wurden 500 mg (25 % d.Th.) Addukt VI erhalten. Schmp. $300-305^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (430.3)	Ber.: C 72.54	H 5.15
	Gef.: C 72.39	H 4.98

UV-Maxima: 290 $\text{m}\mu$ $\log \epsilon$ 3.76; Wendepunkt 240 $\text{m}\mu$ $\log \epsilon$ 3.86.

MA-Addukt von V: 500 mg (2.15 mMol) V und 5 g (50 ml Mol) MA wurden in 10 ml Xylol gelöst und 2 Stdn. am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der nach dieser Zeit ausgefallene Rückstand wurde abfiltriert und dreimal aus Eisessig umkristallisiert. Dabei konnten 150 mg (24 % d.Th.) VII vom Schmp. 315-317° (unter Zersetzung) erhalten werden. Aus der Xylol-Lösung konnten nach dem Abdampfen des Xylols und Entfernung des überschüssigen MA mit Benzol und Umkristallisieren aus Eisessig weitere 300 mg (48 % d.Th.) des Adduktes VII erhalten werden.



Ber.: C 79.49 H 6.07

Gef.: C 79.41 H 6.01

UV-Maxima: 306 m μ log ϵ 3.39; 284 m μ log ϵ 3.71. Wendepunkt 253 m μ log ϵ 4.36.

4.7-Dimethyl-5.6-benzo-thionaphthen: Zu einer Grignard-Lösung aus 1 g (41.5 mMol) Mg und 6.1 g (43 mMol) CH₃J in 15 ml Äther wurden 1 g (4.5 mMol) Thiophanthrenchinon (XIII), 4 ml Äther und 20 ml Benzol gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1/2 Stde. geschüttelt und blieb dann 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen. Nach dieser Zeit wurde die entstandene Suspension in eine Lösung von 12 ml (60 mMol) HJ (D 1.7) in 40 ml Methanol bei 0°C unter kräftigem Rühren eingetropft. Dabei fiel die gelbe Jodverbindung teilweise aus. Um die Fällung zu vervollständigen, wurden 40 ml Eisessig zugegeben. Der gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser neutral gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Rohausbeute 1.5 g (100 % d.Th.), Schmp. 90° (unter Zersetzung), (XVI).

1.8 g (6 mMol) XVI wurden in 60 ml Dioxan, das 3 ml (85 mMol) konz. HCl enthielt, gelöst. Nach Zugabe von 20 g (110 mMol) Zinn (II)chlorid in 30 ml konz.HCl und 50 ml Dioxan wurde das Reaktionsgemisch 10 Min. unter Rückfluß gekocht und blieb dann 1 1/2 Stdn. stehen. Anschließend wurde in 1 l Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag nach 24 Stdn. abgesaugt, neutral gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Der Kohlenwasserstoff wurde in Benzol aufgenommen und im Durchlaufverfahren über Al₂O₃ nach B r o c k m a n n gereinigt. Nach dem Umkristallisieren in Eisessig wurden 795 mg (63 % d.Th.) XVII

vom Schmp. 145-146°C erhalten.

$C_{14}H_{12}S$ (212.3) Ber.: C 79.17 H 5.7 S 15.1
Gef.: C 78.82 H 5.77 S 14.94
UV-Maxima: 363 m μ log ϵ 4.00, 346 m μ log ϵ 3.88, 260 m μ
log ϵ 4.81, 253 m μ log ϵ 4.82, 222 m μ log ϵ 4.40.

MA-Addukt von XVII: 500 mg (2.3 mMol) XVII wurden mit 5 g (51 mMol) MA in 5 ml Toluol 5 Stdn. auf 90°C erhitzt. Der ausgefallene, weiße, kristalline Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal mit Benzol gewaschen. Die Ausbeute betrug 500 mg (69 % d.Th.). Das bei 178°C unter Zersetzung schmelzende Addukt XVIII wurde dreimal aus Dioxan umkristallisiert, dabei trat teilweise Rückspaltung ein. Schmp. 178-180° unter Zersetzung.

$C_{18}H_{14}O_3S$ (310.3) Ber.: C 69.63 H 4.55 S 10.33
Gef.: C 68.87 H 4.68 S 9.08

.

Literatur-Verzeichnis

- 1) O.DANN, M.KOKORUDZ u. R.GROPPER, Ber.dtsch.chem.Ges. 87, 140 (1954); O.DANN u. H.DISTLER, ebenda 87, 365 (1954); O.DANN u. W.DIMMLING, ebenda 87, 373 (1954).
- 2) R.B.SANDIN u. L.FIESER, J.Amer.chem.Soc. 62, 3098 (1940); R.B.SANDIN u. R.KITCHEN, ebenda 67, 1305 (1945); W.E. BACH-MANN u. J.M.CHEMERDA, ebenda 60, 1023 (1938); J.OLIJNYK, Dissertation Erlangen 1956.
- 3) K.J.CLARK, J.chem.Soc.(London) 1956, 1511.
- 4) Org.Synth. Vol.I, 431; Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) II, 309 (4.Auflage, Stuttgart 1953).
- 5) H.P.KAUFMANN u. J.BALTES, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 2541 (1937)
- 6) H.LINDLAR, Helv.chim.Acta 35, 446 (1952).
- 7) Th. WAGNER-JAUREGG, Liebigs Ann.Chem. 491, 1 (1931).
- 8) R.B.SANDIN u. L.FIESER, J.Amer.chem.Soc. 62, 3098 (1940).
- 9) V. WEINMAYER, Chem.Abstr. 44, 5916h (1950); US-Pat. 2497334
- 10) H.P.KAUFMANN, J.BALTES u. H.BÜTER, Ber.dtsch.chem.Ges. 70, 903 (1937); Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) II, 286 (4.Auflage, Stuttgart 1953).
- 11) J.W.COOK u. L.HUNTER, J.chem.Soc. (London) 1953, 4109.

Lebenslauf

Am 24.4.1929 wurde ich, Hubertus Sacher, als Sohn des Kaufmanns Oskar Schotte und der Krankenschwester Margarete Sacher in Breslau geboren. Im April 1935 trat ich in die Grundschule ein. Nach vierjährigem Volksschulbesuch erfolgte mein Übertritt in die Bender-Oberrealschule in Breslau. Diese besuchte ich bis zu meiner Flucht im Februar 1945. Im Dezember 1945 erfolgte meine Aufnahme in die 6.Klasse der Oberrealschule in Forchheim (Ofr.). An dieser Anstalt bestand ich im Juli 1949 mein Abitur. Für das Winter-Semester 1949/50 immatrikulierte ich mich als ordentlicher Studierender der naturwissenschaftlichen Fakultät - Studienfach: Lebensmittelchemie - an der Universität Erlangen. Im März 1953 legte ich dort mein Vorexamen und im April 1955 mein lebensmittelchemisches Staatsexamen ab. Seit Mai 1955 bin ich mit der Durchführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt.

ooOoo

Photodruck von **Photo-Toni**^{ERLANGEN}

Anton Meier & Co.

Erlangen - Hauptstraße 47 - Ruf 3144

